Ueber Baryt-Cement.

Inaugural-Dissertation

von

Dr. Julius Aron.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0251

Ueber Baryt-Cement.

Es ist bekannt, dass bei der Anwendung des Portland-Cementes für Meeresbauten ein nicht unbeträchtlicher Theil des Cementes, der zu den Beton-Schüttungen angewendet wird, durch das Meereswasser in eine sogenannte Laitance, eine schlammartige Masse, verwandelt wird. Abgesehen davon, dass in dem Maasse, als die Laitance auftritt, die Menge des für den Bauzweck wirksamen Cements sich verringert, so beeinträchtigt auch die Laitance durch ihre Auflagerung auf die mit weiteren Betonschüttungen zu beschickenden Flächen die Haftfähigkeit der neuen Schichten und muss mit grossem Aufwand von Arbeit und Kosten beseitigt werden. Wenn man sich nun auch bemüht, die Bildung des Cementschlammes möglichst durch Anwendung geeigneter Vorrichtungen zu verringern, so lässt sich diese niemals vollständig beseitigen, und es bildet sich immer noch eine ganz beträchtliche Menge.

Ein Schlamm, den ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, zeigte, nachdem er von den untermischten gröberen Sandpartikeln abgeschlämmt war, einen Gehalt von 9,50 % Magnesia. Es zeigte sich also, abgesehen von der zersetzenden Einwirkung des Wassers überhaupt auf jedweden, besonders aber in einer grossen Menge Wassers suspendirten Cement, die zersetzende Wirkung der im Meereswasser aufgelösten Salze, insbesondere der Magnesiasalze recht deutlich. Dieser Uebelstand, sowie der weitere, dass die Meeresbauten in Anbetracht ihrer enormen Kostspieligkeit nicht die wünschenswerthe Dauerhaftigkeit zeigen, veranlassten mich, nach einem Substituten für den Portland-Cement zu suchen, der auf der einen Seite den Materialverlust bei Betonschüttungen beseitigte oder verminderte, besonders aber andererseits den im Meerwasser gelösten Stoffen energischen Widerstand zu leisten befähigt sei, als dies der Portland-Cement vermag. Ich richtete mein Augenmerk auf einen Körper, der in chemischer Beziehung dem Kalk sehr nahe verwandt ist, nur dass die Eigenschaften des Kalks in ihm höher potenzirt erscheinen, nämlich auf den Baryt. Was mir für die beabsichtigte Verwendung besonders schätzenswerth erschien, war der Umstand, dass das hohe spec. Ge-

wicht, das ein aus Baryt hergestellter hydraulischer Mörtel besitzen musste, ihn für Betonschüttungen besonders geschickt erscheinen liess, da er sich rasch senken, absetzen musste, und so den Einwirkungen des Wassers nicht so lange ausgesetzt wäre. Die Unlöslichkeit des Sulphats und Carbonats könnten seiner chemischen Beständigkeit gegenüber dem Einfluss des Wassers nur förderlich sein im vortheilhaften Gegensatz zum Kalk, dessen Sulphat und Carbonat zwar schwer löslich, oder doch nicht unlöslich sind. Ausserdem liess sich erwarten, dass bei der grösseren chemischen Energie des Baryts ein daraus erbrannter Cement schneller binden und fester werden würde, als ein analoger Kalkcement. Wie gross auch das Bedenken der Kostspieligkeit eines Barytcements war, so konnte möglicher Weise ein solcher Cement eine so grosse Dauerhaftigkeit besitzen, dass er sich schliesslich doch noch billiger stellte, als Kalkcement.

Von der Annahme ausgehend, dass Kalk und Baryt sich in den Verbindungen in Aequivalenten vertreten, machte ich Mischungen, in denen die für einen normalen Portland-Cement nöthige Menge Kalk dem Aequivalentverhältniss nach durch Baryt vertreten war.

Zur Mischung wurde ein feingepulverter Witherit angewandt und ein Tohn, der am linken Oderufer bei Stettin vorkommt, und in dortigen Cementfabriken zu sehr wohl renommirten Portland-Cementen verarbeitet wird. Einen für die Bereitung der Mischung vorläufig genügenden Anhalt gewährten mir folgende Bestimmungen des Witherits:

5,4133 grm. Witherit in verdünnter HCl. gelöst gaben einen Rückstand von $0{,}1732 = 3{,}20\,\%$ Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde. Die Lösung wurde mit Gypswasser gefällt und gab $5{,}7110\ BaOSO_3 = 3{,}75098\ BaO = 69{,}29\,\%\ BaO$.

Die Kohlensäure wurde im Absorptions-Apparate bestimmt. 1,0275 grm. gaben $0{,}2358\ CO_2 = 22{,}95\,\%\ CO_2$. Da $69{,}29\,\%\ BaO = 19{,}92\,\%\ CO_2$ entsprechen, so wurde der Mehrbetrag der gefundenen CO_2 an Kalk, der bei der qualitativen Prüfung als vorhanden sich erwies, gebunden angenommen, was einem Kalkgehalt von $3{,}85\,\%$ entsprechen würde.

Nach diesen technischen Bestimmungen hätte der Witherit eine Zusammensetzung gehabt

Rückstand	3,20
BaO	69,29
CaO	3,85
CO_2	22,95
	99,29

Spuren Eisen und Schwefel.

Die Zusammensetzung des Tohnes ergab sich aus den Bestimmungen nachfolgender Analyse:

Der Tohn wurde in lufttrockenem Zustande fein gepulvert mit der dreifachen Menge $NaOCO_2 + KOCO_2$ aufgeschlossen. Die ruhig fliessende Masse ward nach dem Erkalten in Wasser erweicht, mit einem Ueberschuss von HCl zur staubigen Trockne auf dem Wasserbade eingedampft. Nachdem der Rückstand zuerst mit concentrirter HCl befeuchtet eine Stunde stehen gelassen war, wurde derselbe in Wasser aufgenommen, worauf die abgeschiedene SiO_2 abfiltrirt wurde. Von dem zu einem Liter aufgefüllten Filtrat dienten

200 cc., nachdem die Salzsäure aus der Lösung durch Abdampfen mit Schwefelsäure vertrieben und das Eisenoxyd mittelst amalgamirten Zinks und Schwefelsäure reducirt war, zur Bestimmung des Eisengehalts durch Titrirung mit übermangansaurem Kali. 200 cc. ergaben durch Fällung mit Chlorbarium die Menge der vorhandenen Schwefelsäure. 300 cc. dienten zur Bestimmung der Summe von Eisenoxyd und Tohnerde, ferner zur Bestimmung von Kalk und Magnesia. Die Tohnerde sammt dem Eisenoxyd wurde durch einen möglichst geringen Ueberschuss von Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach mehrmaligem Auswaschen mit heissem Wasser nochmals in wenig Salzsäure gelöst, abermals mit Ammoniak gefällt und sorgfältig ausgewaschen, bis keine Reaction auf Chlor mehr im Waschwasser erfolgte. Die vereinigten Filtrate wurden mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, der ausgewaschene oxalsaure Kalk in Aetzkalk über dem Gebläse verwandelt und als solcher bestimmt; in dem Filtrat wurde die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt und als phosphorsaure Magnesia gewogen.

In einer besonderen Portion wurden die Alkalien bestimmt. Die mit alkalifreier Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossene Masse wurde zur Trockenheit verdampft, mit Salzsäure gelöst, mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak gefällt. Nachdem das Filtrat zur Trockne gebracht war, wurden die Ammoniaksalze verjagt, der in wenig Wasser aufgenommene Rest wurde dann mit Schaafgottscher Lösung gefällt. Aus dem eingedampften Filtrat wurden nach Vertreibung aller Ammoniaksalze schliesslich die reinen neutralen Sulphate der Alkalien hergestellt und gewogen. Letztere in wenig Wasser aufgenommen und mit Ueberschuss von Salzsäure versetzt, wurden mit Platinchlorid bis auf einige Tropfen eingedickt und mit Aether-Alkohol aufgenommen. Das abfiltrirte Chlorkalium - Platinchlorid wurde mittelst Wasserstoffgas reducirt und das abfiltrirte Platin gewogen.

Auf diesem Wege gelangte ich zu folgenden Zahlen:

2,0160 grm. Substanz gaben 1,1052 SiO_2 = 54,82 % SiO_2.

300 cc. der zu 1 Liter aufgefüllten Flüssigkeit gaben mit NH_3 0,1427 grm. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,4757 total = 23,59 % $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

300 cc. ergaben 0,0145 CaO = 0,0483 tot. = 2,39 % CaO.

300 cc. gaben 0,0359 $2MgOPO_5$ = 0,1197 tot. = 0,0431 MgO = 2,14 % MgO.

200 cc. brauchten 5,4 cc. Chamäleon = 27 cc. total entsprechend 0,00477 Fe_2O_3 pr. 1 C. C. = 0,1288 Fe_2O_3 = 6,38 % Fe_2O_3.

Da die Summe von $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ = 23,59 % oben gefunden wurde, so ist die Menge von Al_2O_3 = 23,59 − 6,38 = 17,21 % Al_2O_3.

200 cc. gaben 0,0286 $BaOSo_3$ = 0,1430 $BaOSO_3$ total = 0,0491 SO_3 = 0,0428 (corrigirt, da 1 grm. des zum Aufschluss verwandten $KOCO_2 + NaOCO_2$ 0,00105 SO_3 enthielt) = 2,12 % SO_3.

Alkalien:

2,7426 grm. Substanz gaben 0,2145 $KOSO_3 + NaOSO_3$ und 0,1800 Pt entsprechend 0,0846 KO = 0,1567 $KOSO_3$ = 3,09 % KO = 0,0578 $NaOSO_3$ = 0,0252 NaO = 0,92 % NaO.

Glühverlust: 1,5323 Subst. verloren 0,1562 = 10,19 % HO, CO_2 und org. Stoffe.

CO_2 im Absorptionsapparate:
1,0095 Subst. gaben 0,0264 CO_2 = 2,61% CO_2.

Es verbleibt mithin von dem gefundenen Glühverlust 10,19% nach Abzug der 2,61% CO_2 für HO und organische Stoffe 7,58%.

Nach Obigem hatte der Tohn also folgende Zusammensetzung:

SiO_2	54,82
Fe_2O_3	6,38
Al_2O_3	17,21
CaO	2,39
MgO	2,14
KO	3,09
NaO	0,92
SO_3	2,12
CO	2,61
HO u. org. Stoffe	7,58
MnO u. PO_5	Spuren
	99,26

Da bei guten Kalkcementen erfahrungsmässig auf 20 – 28 Aequivalente Basis 10 Aequ. SiO_2 (resp. Al_2O_3 — Fe_2O_3) kommen, indem oberhalb 28 Aequ. Treiben, unter 20 aber Zerfallen des resultirenden Cements stattfindet, so beschloss ich, für den herzustellenden Baryt-Cement die Mischungen analog zu machen.

Berechnen wir zuvörderst die Mischung für 10 Aequ. (SiO_2, RO_3) auf 28 Aequ. RO. Zu diesem Behufe haben wir zu berechnen, in welcher Menge in dem zur Verwendung bestimmten Tohne, dessen Analyse soeben mitgetheilt ist, sich Säuren und Basen, nach Aequivalenten umgerechnet, befinden.

In obigem Tohne sind enthalten an Säuren und deren Rolle spielenden Körpern (R_2O_3).

SiO_2	— 54,82% in Aeq.	$\frac{54,82}{30,24}$	= 1,8128
Fe_2O_3	— 6,38% „ „	$\frac{6,38}{80}$	= 0,0797
Al_2O_3	— 17,21% „ „	$\frac{17,21}{51,4}$	= 0,3348
SO_3	— 2,12% „ „	$\frac{2,12}{40}$	= 0,0530
			2,2803

CO_2 kommt nicht zur Geltung, da sie beim Brennen ausgetrieben wird, mithin 2,2803 Säure-Aequivalente.

An Basen (RO) aber

CaO	— 2,39% in Aeq.	$\frac{2,39}{28}$	= 0,0853
MgO	— 2,14% „ „	$\frac{2,14}{20}$	= 0,1070
KO	— 3,09% „ „	$\frac{3,09}{47}$	= 0,0657
NaO	— 0,92% „ „	$\frac{0,92}{31}$	= 0,0297
			0,2877

mithin 0,2877 Basen-Aequivalente. Was die SO_3 anlangt, so bildet sie in dem Cement neutrale Salze, und deshalb ist für jedes Aequ. SO_3 1 Aequ. RO in Abzug zu bringen. Für jedes übrige Aequ. Säure ist aber 2,8 Aequ. Basis nöthig, damit unserer Mischung 10 : 28 genügt wird.

Zieht man also von 2,2803 Säureäquivalenten die der SO_3 entsprechende 0,0530 ab, so bleiben

2,2273 Säureäquivalente,

zu deren Sättigung im Ganzen 0,2877

abzüglich der 0,0530 für SO_3 nöthigen Menge

0,2347 Basenäquivalente übrig bleiben.

Um aber 2,2273 Säureäquivalente im Verhältniss von 10 : 28 zu sättigen, braucht man $2{,}8 \times 2{,}2273 = 6{,}2364$ Basenäquival., so dass abzüglich der bereits im Tohn enthaltenen Basen 0,2347

noch 6,0017 durch Witherit zu sättigen bleiben.

Der Witherit enthielt aber Rückstand 3,20%.

BaO 69,29%, in Aeq. $\frac{69{,}29}{76{,}5} = 0{,}9057$

CaO 3,85% „ „ $\frac{3{,}85}{28} = 0{,}1375$

in Summa 1,0432

Der Rückstand wurde ausser Acht gelassen; die CO_2 kommt wie oben nicht in Rechnung. Um also 6,0017 Basenäquivalente mittelst des Witherits zu erlangen, musste man $\frac{6{,}0117}{1{,}0432} = 5{,}75$ Gewichtstheile Witherit auf 1 Gewichtstheil Tohn nehmen. Rechnet man nun nach derselben Methode die Mischung für das Verhältniss 10 : 20, so findet man, dass man 4,26 Theile Witherit auf 1 Theil Tohn zu nehmen hat. Rechnet man ferner die zwischen den Mischungsverhältnissen 10 : 28 u. 10 : 20 liegenden Verhältnisse 10 : 26, 10 : 24, 10 : 22 aus, so ergiebt sich

10 : 28 = Ba^{28} = 5,75
10 : 26 = Ba^{26} = 5,38
10 : 24 = Ba^{24} = 5,01
10 : 22 = Ba^{22} = 4,64
10 : 20 = Ba^{20} = 4,26 Theile Witherit auf

je 1 Theil Tohn.

In Folgendem werden der Kürze wegen die Mischungen mit Ba^{28}, Ba^{26} etc. bezeichnet werden, und ist aus der oben aufgestellten Tabelle ersichtlich, dass der Exponent von Ba angiebt, wie viel Gewichtstheile Basis auf 10 Gewichtstheile Säure in der Mischung enthalten sind.

Es wurde nun zuvörderst Mischung Ba^{28} und Ba^{24} dargestellt. Da Witherit sich nicht wie Kreide in Wasser zertheilt, wurde Sorge getragen, dass derselbe möglichst fein gepulvert zur Verwendung kam, und zwar in der Weise, dass er ein sehr engmaschiges Drahtsieb passiren musste. Um ganz sicher zu sein, dass die Mischung eine innige wurde, ward ursprünglich der durchgesiebte Witherit mit dem Tohn trocken innig gemischt, dann befeuchtet, gut durchgearbeitet,

nochmals getrocknet, wieder gepulvert und durchgesiebt und dann erst in die zu brennenden Kugeln geformt. Jede Kugel wurde in der Mitte durchbohrt, um einen gleichmässigen Brand zu bewirken. Später unterliess ich das zweite Pulvern, da ich mich überzeugte, dass es überflüssige Mühe sei, wenn man nur dafür sorgte, dass die Mischung durch Kneten, Stossen und Schlagen recht innig würde. Gebrannt wurden die Proben in einem eisernen, mit guten englischen Chamottesteinen ausgesetzten Ofen, dessen Röhre in einen Fabrikschornstein von circa 120′ mündete, und dessen Zug man mittelst eines Schiebers nach Belieben reguliren konnte. Als Brennmaterial wurden englische Coaks in wallnussgrossen Stücken angewandt, wobei schwefelkieshaltige Stücke möglichst ausgehalten wurden.

Brände von Ba^{28}.

Ba^{28} wurde zuerst mit einer Coaksunterlage von 10 cm. Höhe, einer Coaksdecke von 8 cm. und 8 cm. Schieberöffnung in 40 Minuten erbrannt. Die Probe schien zu stark gebrannt zu sein, da sie fast geschmolzen war. Hierbei liegt die Annahme zu Grunde, dass Baryt-Cement analog dem Kalkcement normal gebrannt, nicht geschmolzen, sondern nur gesintert sein dürfe. Beim Durchschlagen der Kugeln zeigten sich im Innern hellgrüne Blasenräume, während die nur scharf gesinterten Stellen dunkelgrün waren. Gepulvert sah die Masse aschgrau aus, band beim Anmachen mit Wasser fast momentan unter grosser Erhitzung und Dampfentwickelung.

Da die Probe zu stark gebrannt schien, so wurde eine zweite gebrannt, wobei die Coaksunterlage um 2 cm., die Coaksdecke um 1 cm. und die Schieberöffnung um 1 cm. gekürzt wurde. Das Abbrennen erfolgte in 47 Minuten. Die Masse schien gut gebrannt zu sein, zeigte ziemlich gleichmässige scharfe Sinterung und egale schwarzgrüne Farbe. Das Pulver sah grasgrün aus. Der beim Pulvern entstehende Staub wirkte heftig auf die Schleimhäute, Niesen und Husten erregend.

Mit wenig Wasser angemacht, erhärtete das Pulver rapide mit grosser Wärmeentwickelung, so dass ein aussen angehaltenes Thermometer mehr als 50 Gr. zeigte, die Masse dampfte, wurde trocken und trieb in Folge der Ausdehnung aus der Form heraus. Die herausgeplatzten Stücke erhärteten stark, änderten die grüne Farbe schnell in grau und weiss in Folge der Einwirkung der kohlensäurehaltigen Luft. Uebrigens zeigten die an der Luft weiss gewordenen Stücke einen Stich ins Röthlichviolette, welche Farbe wohl von einer Spur übermangansauren Baryts herrührte. In der Absicht, die Masse trotz der grossen Erwärmung in der Form zurückzuhalten, wurde das Cementpulver ganz dünn, völlig gussfähig angemacht; es fand trotzdem starke Erhitzung, rapides Binden, Herausplatzen statt. Nun wurde der Versuch gemacht, die nur eben in der Form festgewordene Masse sammt der Form in eine grosse Menge kalten Wassers zu senken, um die Temperatur möglichst niedrig zu halten. Es gelang hierdurch, die Masse in der Form intact zu erhalten. Nach Verlauf von 15 Minuten wurde die Form aus dem Wasser genommen, es trat keine Erwärmung mehr auf, die Farbe war grün, indess wenn auch der Cementkuchen mit Leichtigkeit unversehrt aus der Form genommen werden konnte, so war doch keine rechte Erhärtung

eingetreten; es waren Nageleindrücke möglich. Während die an der Luft erhärteten Stücke steinhart in kurzer Frist wurden, war also unter Wasser keine rechte Erhärtung eingetreten. Auch nach mehrtägigem Liegen unter Wasser wurde die Probe nicht hart, sondern erweichte sogar von aussen nach innen. Die Oberfläche war bis zu einer gewissen Tiefe breiig geworden, innen aber zeigte die Masse nach Beseitigung der erweichten Schicht einen festen, der ursprünglichen Form gleichgebildeten Kern, so dass man deutlich sehen konnte, dass das Wasser, von aussen nach innen gleichmässig fortschreitend, auflösend gewirkt hatte. Ein Bruchstück dieser Masse wurde im Wasser gelassen, dasselbe erweichte vollständig und zeigte vorher Risse, ein anderes, an die Luft gelegt, wurde wieder härter.

Brand von Ba^{24}.

Der erste Brand geschah mit 10 cm. Coaksunterlage, 6 cm. Decke und 6 cm. Schieberöffnung. Es zeigten sich in den gebrannten Kugeln noch hellgrüne Stellen. Das Pulver, allerdings mit etwas zu viel Wasser angerührt, liess sich gut bearbeiten, hatte nach 10 Minuten indess schon erhebliche Härte gewonnen, erhitzte sich, wurde nach 15 Minuten in Wasser gesenkt, wobei gleich starke Flockenbildung eintrat. Ein zweiter Brand mit etwas verstärkter Beschickung und stärkerem Zuge zeigte gleichfalls noch hellgrüne Stellen, im Uebrigen analoge Erscheinungen. Ein dritter Brand mit noch verstärkter Beschickung schien zu scharf zu sein, da röthliche Stellen in der Masse sich zeigten. Die röthlichen Partien wurden ausgehalten, und der Rest, der schwarzgrüne Farbe hatte, gepulvert. Das Pulver sah aschgrau aus, zeigte, mit der nur eben nöthigen Menge Wasser angemacht, starke Erhitzung, erforderte rasche Bearbeitung, da es rapide band. Schon nach wenigen Minuten war die Erhärtung so weit vorgeschritten, dass die Probe mit Bleifeder glatt bezeichnet werden konnte. Sie zeigte eine dunkelblaugrüne Färbung, die höchst wahrscheinlich von Eisenoxyd-Baryt herrührt. In Wasser gelegt, gewannen die Proben nicht an Festigkeit, sondern es trat eine Erweichung ein, wobei das Wasser sehr stark alcalisch wurde und meist eine dichte Schicht $BAOCO^2$ trug.

Da diese Mischungen sichtlich zu basisch waren, so wurde Ba^{26} gar nicht dargestellt, sondern sofort Ba^{22} zusammengemischt. Ba^{22} wurde mit 10 cm. Unterlage, 8 cm. Decke, 8 cm. Schieberöffnung in 42 Minuten erbrannt. Die Kugeln zeigten auf dem Bruch dunkelgrüne, fast schwarzgrüne Farbe, sparsam untermischt mit hellgrünen Stellen. Das dunkel aschgraue Pulver liess sich angemacht ganz gut bearbeiten. War die Masse dünn angerührt, so zeigte sie für das Gefühl keine Temperaturerhöhung mehr, wohl aber, wenn möglichst wenig Wasser angewandt wurde, wenn auch nicht erheblich. Nach 5 Minuten hatte der Cement abgebunden, so dass er glatt aus der Form ging und bald mit Blei beschrieben werden konnte. Zugleich ging die Farbe des Kuchens merklich rasch vom Aschgrauen ins Dunkelblaugrüne über. Als die Proben nach mehreren Tagen aus dem Wasser gezogen wurden, so hatten dieselben inzwischen nicht an Festigkeit gewonnen, sondern waren breiig erweicht. Es war keine Spur mehr von der Festigkeit, die sie schon nach wenigen Minuten an der Luft gezeigt hatten. Dagegen hatte eine Form-

die nach beginnender Erweichung an die Luft gelegt wurde, wieder grössere Festigkeit erlangt.

Da Ba^{22} nur noch geringe Erhitzung gezeigt hatte, so glaubte ich, in Ba^{20} nun die gewünschte Mischung finden zu müssen. Der Brand von Ba^{20} war gleichmässig schwarzgrün, das Pulver aschgrau, und zeigte sich beim Anmachen selbst mit wenig Wasser keine Erhitzung mehr. Der Cement hatte in 10 Minuten abgebunden und bekam eine schöne dunkelgrüne Farbe, nahm nach vier Stunden noch Nageleindrücke, wenn auch schwach, an. Indess auch dieser Cement wurde, in Wasser gelegt, allmählich weich. Aus diesen Versuchen ergab sich, dass ein Baryt-Cement ein wesentlich verschiedenes Verhalten zeigt, wie ein analoger Kalkcement, besonders aber in seinem Verhalten zu Wasser.

Mischt man Kalk und Tohn in der Weise, dass auf 10 Säureäquivalente 20—28 Basenäquivalente kommen, so sieht man innerhalb dieser Grenzen eine gar nicht sehr eng begrenzte Zone, auf der sich beim Brennen Silicate bilden, die gepulvert und mit Wasser in erforderlicher Menge angemacht, ohne Erwärmung Wasser aufnehmen und in der Luft sowohl wie im Wasser erhärten, im Wasser sogar mit der Zeit eine grössere Festigkeit gewinnen als an der Luft. Bei Mischungen von Baryt und Tohn innerhalb obiger Grenzen findet man auch einen Punkt, in dem das erbrannte Product sich mit Wasser nicht mehr erwärmt, ein Zeichen, dass kein freier Aetz-Baryt vorhanden ist, sondern eine vollständige Silicatbildung, wie sie erstrebt wird, eingetreten ist, auch tritt eine sehr energische Wasserbindung und Erhärtung ein, doch erhält sich letztere wohl an der Luft, nicht aber im Wasser. Das gebildete Hydrosilicat vermag einem Ueberschusse von Wasser keinen Widerstand zu leisten, es löst sich allmählich auf. Dass das Silicat Anfangs erhärtet, später aber dem corrodirenden Einfluss des Wassers erliegt, geht recht deutlich aus dem oben beschriebenen Versuche mit Ba^{28} hervor. Hierbei war eine eben abgebundene, d. h. in 1—2 Minuten erhärtete Probe sammt der Form in Wasser versenkt worden, und nach einigen Tagen war der Cementkuchen bis zu einer gewissen Tiefe breiig erweicht, während im Innern, wo also der lösende Einfluss des Wassers sich noch nicht hatte geltend machen können, das ursprüngliche, erhärtete Silicat noch intact vorhanden war. Es scheint sonach das basische Barytsilicat, das dem im Cement wirksamen Kalksilicat analog ist, bei Weitem löslicher zu sein, als das letztere, was um so weniger auffällig erscheint, als der Baryt eine Uebergangsstufe vom Kalk zu den Alkalien darstellt. Um letzteren Punkt in ein klares Licht zu stellen, würde die Darstellung von dem reinen Barytsilicate erforderlich sein mit Ausschluss der secundären Verbindungen von Eisenoxyd-Baryt, Tohnerde-Baryt etc., die bei einem in obiger Weise dargestellten Cement nothwendig auftreten und damit die Erscheinung der reinen Eigenschaften des Barytsilicats, das den Hauptkörper des Cements bildet, trüben müssen. Leider fehlte es mir an Zeit, um diese ergänzenden Versuche machen zu können, wohl aber dehnte ich meine Versuche auch unter die für Kalkcemente erfahrungsmässig feststehende Grenze an Basisgehalt aus, um die Eigenschaften dieser Producte kennen zu lernen. Leider hatte ich nicht Gelegenheit, die Versuche so umfassend

zu machen, wie ich gewünscht hätte; immerhin ist das Ergebniss der wenigen Versuche, die ich anstellen konnte, nicht ohne Interesse.

Wenn ich die Mischungen unter den Grenzen Ba^{20} machte, so habe ich nie die bei Kalkcementen so interessante, noch nicht genügend erklärte Erscheinung des Zerfallens bemerkt. Als ich in der Absicht, diese Erscheinung herbeizuführen, Mischungen machte, wurde eine Mischung aus 100 Th. Tohn und 369 Th. Witherit hergestellt und gebrannt. Der Brand war gleichmässig schwarzgrün, porös gesintert. Das Pulver von aschgrauer Farbe gab angemacht eine teigige Masse, die auffallend langsam band, abweichend von der sonstigen Energie der Barytcemente, und wenn man auch nach einiger Zeit die Tendenz, zu binden, bemerken musste, so verhielt sich die Masse scheinbar doch nicht mehr wie ein Cement. Um so grösser war mein Erstaunen, als am nächsten Morgen nach Verlauf von 16 Stunden etwa der Cement eine enorme Härte zeigte, mit geringer Ablösung von der Form. Ich schritt sofort dazu, seine absolute Festigkeit zu bestimmen. Zu diesem Zwecke diente mir ein zweiarmiger Hebel von angemessener Stärke, der in einem kräftigen Holzgestell schwebte. Der eine Hebelarm hatte die fünfzehnfache Länge des anderen. Während an dem langen Hebelarm das zur Zerreissung nöthige Gewicht wirkte, sass an dem kürzeren Arme leicht beweglich aufgehängt eine kräftige eiserne, mit einem dem Cementkuchen der Form nach entsprechenden Ausschnitt versehene Klaue, der eine zweite entsprach, die in einem Querholz des Gerüstes senkrecht darunter, gleichfalls beweglich, angebracht war. In die beiden Klauen wurde die Probe hineingesteckt, die Fänge beider Klauen waren mit Kautschuck überzogen, um ein keilartiges Eindringen derselben in die aufliegenden Stellen des Cementkuchens zu verhindern. Selbstverständlich musste Sorge getragen werden, dass diese letztere Vorrichtung genau senkrecht auf Zug wirkte. Zur Belastung wurde Sand angewandt, den man allmählich in einen an den langen Arm gehängten Eimer rinnen liess, bis das Reissen des Kuchens erfolgte. Das Gewicht des Eimers sammt dem des Sandes repräsentirte $\frac{1}{15}$ Belastung auf den ganzen Querschnitt der Probe.

Bei der Prüfung mit diesem Apparat fand ich nun, dass die obige Probe nach der kurzen Erhärtungsfrist von 16 Stunden erst bei einer Belastung von 27,06 Kilo per kbcm. riss, eine nicht zu unterschätzende Leistung, wenn man erwägt, dass viele im Handel vorkommende Cemente diese Festigkeit überhaupt nicht erreichen, meist aber erst nach Wochen, ja Monaten. Um diese Leistung vergleichbar zu machen, zerriss ich zwei Kalkcementproben, die ich eben zur Hand hatte, hergestellt aus Cement der Stettiner Portland-Cement-Fabrik Züllichow.

Folgendes waren die Resultate:

Stett. Portl.-Cem.	Alter.	Quersch.	Belast.	Belast. p. qctm.
„	8 Tage	5 qctm.	86,400 Kilo	17,280 Kilo.
„	18 „	5 „	121,350 „	24,270 „
Barytcement	16 Stund.	5 „	135,300 „	27,060 „

Mithin konnte 18 Tage alter Portlandcement das nicht leisten, was dieser an der Luft erhärtete Barytcement schon nach 16 Stunden leistete. Es liess sich erwarten, dass er bei längerer Erhärtungsfrist auch noch grössere Festigkeit zeigen würde.

In der That riss eine Probe an der Luft erhärtet nach 4 Tagen erst bei einer Belastung von 50,220 Kilo per qbcm., eine Festigkeit, wie sie Kalkcemente überhaupt nicht erreichen. Da diese Mischung nach dem Brennen eine so grosse Festigkeit zeigte, so stellte ich mir in meinem Probirofen eine etwas grössere Menge davon dar, so dass ich eine kleine Anzahl Festigkeitsformen damit anfüllen konnte. Es wurde dabei das Cementpulver für jede Form abgewogen und jede Portion mit einer gewogenen Menge Wasser angerührt, um den Einfluss, den ein grösserer oder geringerer Wasserzusatz auf die Festigkeit des resultirenden Cementkuchens ausübt, möglichst auszuschliessen. Je 214 grm. Cement wurden in dieser Weise mit 40 grm. Wasser angerührt, wodurch die Masse gerade die richtige Teigconsistenz erhielt. Zu gleicher Zeit wünschte ich zu erfahren, wie sich die Festigkeit eines gut renommirten Kalkcements in gleicher, kurzer Erhärtungsfrist gegenüber der Festigkeit meines Cements stellte, ferner ob bei Mischung beider Cemente ein festeres Product resultire. Wenn nun meine Versuche in dieser Beziehung auch nicht umfassend sind, so lassen sie doch meine Frage nicht unbeantwortet, wie sich aus Folgendem ergiebt:

Reiner Züllichower Portland-Cement.

Zeit des Abbindens.	Alter.	Querschn.	Belast.	Belast p. qctm.
15 M.	4 Tage.	5 □cm.	71,550.	14,310 K.

Cement aus 50 % Züllichower Portland-Cement u. 50 % Baryt-Cement.

Zeit des Abbindens.	Alter.	Querschn.	Belast.	Belast p. qctm.
15 M.	4 Tage.	5 □cm.	127,050.	25,410.

Reiner Baryt-Cement.

Zeit des Abbindens.	Alter.	Querschn.	Belast.	Belast p qctm.
56 M.	4 Tage.	5 □cm.	312,000.	62,400.

Die drei Proben hatten während dieser Frist unter Wasser gelegen. Diese Zahlen sprechen deutlich genug. Was die Dauer des Abbindens betrifft, so verhält sich der Baryt-Cement träge gegenüber dem Züllichower Cement und der 50procentigen Mischung der beiden. Es erweist sich hier recht eclatant, wie falsch das Publicum urtheilt, wenn es die Kraft eines Cements nach der Dauer der Bindungsfrist beurtheilt. Ein wirklich guter Cement darf nicht schnell binden, denn einestheils verhindert dies rasche Festwerden, dass sich Theilchen an Theilchen ohne grossen Zwischenraum anlagert, was selbstverständlich eine geringere Dichtigkeit und Festigkeit zur Folge hat, andererseits können leicht bei der kurzen Erhärtungsfrist Partikelchen in ihrer Veränderung durch den chemischen Einfluss des Wassers zurückbleiben gegen andere und letztere, die bereits Position gefasst haben, durch die geringste Volumenveränderung aus ihrer Lage verdrängen und damit die Festigkeit des Ganzen gefährden oder doch beeinträchtigen. Was nun die Festigkeit der drei Proben anlangt, so zeigt die reine Barytprobe eine so hohe, wie sie bisher noch kein Kalkcement dargeboten hat, und dies nach einer Erhärtungsfrist von 4 Tagen unter Wasser. Ausserdem kann offenbar ein Zusatz Baryt-Cement zum Kalkcement letzteren erheblich in seiner Leistungsfähigkeit steigern, da die Mischung in derselben Frist nahezu die doppelte absolute Festigkeit gewonnen hatte, wie der reine Kalkcement. Folgendes sind die Resultate mehrerer Zerreissungen von Barytcement.

	Alter.	Belast für 59 □cm.	Belast p. 1 □cm.
a.	3½ Stunde	121,800 Kilo.	24,360 Kilo.
b.	11 Tage	267,300 „	53,460 „
c.	13 „	210,450 „	42,090 „
d.	23 „	275,550 „	55,110 „
e.	30 „	217,500 „	43,500 „
f.	30 „	217,500 „	43,500 „
g.	30 „	189,000 „	37,800 „

Probe c hatte 5—6 Tage im Wasser gelegen und war, als Treiben sich zeigte, herausgenommen worden. Die letzteren 3 Proben e, f und g sind nicht recht vergleichbar mit den andern. An dem Zerreissungsapparat waren nämlich die eisernen Klauen vergrössert worden, und leider erkannte ich zu spät, dass in Folge dieser Veränderung der Apparat nicht mehr genau auf Zug, sondern etwas auf Zerbrechen wirkte. In Folge dessen sind diese Zahlen niedriger ausgefallen. Sämmtliche Proben mit Ausnahme von c waren an der Luft erhärtet. Diese bedeutende Leistungen des Cements hatten zuerst in mir die Hoffnung erregt, ihn für die Praxis nutzbar zu machen, um so mehr, als ich anfänglich glaubte, dass der Cement durch Liegen unter Wasser seine Leistungsfähigkeit steigern werde. Jetzt fand ich leider, dass auch dieser Cement dem Wasser nicht widerstand. Zwar erweichte er nicht, wie die stark basischen oben behandelten Barytcemente, im Wasser, auch zeigte sich der schädigende Einfluss des Wassers meist erst nach einer Woche oder später, aber er bekam Risse und Borsten im Wasser. Hierdurch wird seine Anwendbarkeit, wenn auch nicht für alle Zwecke, so doch für die wesentlichsten, d. i. für die Wasserbauten, unmöglich gemacht. Meine Absicht, ihn dem Einflusse des Wassers vielleicht unzugänglich zu machen, dadurch, dass ich die Menge des Witherits noch verringerte, die Mischung also saurer hielt, scheiterte.

Ich erbrannte nämlich einen Cement aus 100 Th. Tohn und 326 Th. Witherit, also nahezu Ba^{14}, derselbe brauchte aber zum Binden schon eine Zeit von 5—6 Stunden, zeigte nach dem Binden eine ziemliche Ablösung von der Form, also ein Schwinden, riss nach 14 Stunden bei einer Belastung von 14,100 K. per □cm. und trieb im Wasser.

Während also die schätzbaren Eigenschaften des Cements sich verschlechtert hatten, ich meine, seine Festigkeit und seine Bindezeit, war der Fehler des Treibens im Wasser geblieben und ein Schwinden beim Festwerden hinzugetreten. Ich gab in Folge dessen die Hoffnung auf, ihn wasserbeständig erhalten zu können, und setzte die Versuche nicht unter der Grenze Ba^{14} fort. Da aber seiner enormen Erhärtungsfähigkeit an der Luft wegen dem Cemente für gewisse Anwendungen, die keine Wasserbeständigkeit erfordern, doch eine Rolle in der Praxis zu Theil werden könnte, und ein theoretisches Interesse sich an diese Erhärtungsfähigkeit knüpfen dürfte, theile ich nunmehr die Analyse des Cementes mit.

Der feine gepulverte Cement wurde mit HCl zersetzt; der Gang der Analyse war ebenso, wie oben beim Tohn beschrieben wurde, nur dass nach Abscheidung der Tohnerde und des Eisens mittelst Ammoniak die durch Eindampfen concentrirte angesäuerte Lösung mit einer concentrirten Lösung von $NaOSO_3$ gefällt wurde. Nachdem der

dadurch abgeschiedene $BaOSO_3$ abfiltrirt war, wurde die Lösung wieder alkalisch gemacht und Kalk und Magnesia wie oben abgeschieden.

Zur Analyse wurden 3,1524 grm. verwandt. 300 cc. der von der SiO_2 abfiltrirten zu einem Liter aufgefüllten Lösung wurden zur Bestimmung von $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, BaO, CaO, MgO verwandt.

200 cc. dienten zur Bestimmung von Fe_2O_3 mittelst Titrirung durch Chamäleon.

SiO_2 = 0,5572 grm. = 17,04% SiO_2.

300 cc. ergaben $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 0,0729 = 0,2430 total = 7,71% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$.

300 cc. erg. $BaOSO_3$ 0,9974 = 3,3247 total — 2,1837 BaO = 69,27% BaO.

300 cc. erg. $CaOCO_2$ 0 0,803=0,2677 total=0,1499 CaO=4,75% CaO.

300 cc. erg. $2MgOPO_5$ 0,0195 = 0,0650 total = 0,0234 MgO = 0,74% MgO.

200 cc. verbrauchten Chamäleon 4,9 cc. = 24,5 cc. total entsprechend 0,003643 Fe_2O_3 p. cc. = 0,0893 Fe_2O_3 = 2,83% Fe_2O_3 mithin 4,88% Al_2O_3.

Die geringe Menge Alkalien wurde nicht bestimmt. Darnach ist der Cement zusammengesetzt:

SiO_2	17,04
Fe_2O_3	2,83
Al_2O_3	4,88
BaO	69,27
CaO	4,75
MgO	0,74
	99,51

Sucht man hieraus die Basicität des Silicats zu berechnen, so ergiebt sich an Säuren:

SiO_2 — 17,04%, in Aeq. $\frac{17,04}{30,24} = 0,5634$

Fe_2O_3 — 2,83%, „ „ $\frac{2,83}{80} = 0,0354$

Al^2O_3 — 4,88%, „ „ $\frac{4,88}{51,4} = 0,0949$

0,6937

an Basen dagegen:

BaO — 69,27%, in Aeq. $\frac{69,27}{76,5} = 0,9005$

CaO — 4,75%, „ „ $\frac{4,75}{28} = 0,1696$

MgO — 0,74%, „ „ $\frac{0,74}{20} = 0,0370$

1,1121

Es ist aber $\frac{1,1121}{0,6937} = 1,6.$

Es entspräche also unser an der Luft so fest werdendes Silicat nahezu der Formel $3BaO\ (RO)\ 2SiO_2\ (R_2O_3)$. Während beim Kalkcement das Kalksilicat, als aus $5RO$ u. $2SiO_2\ (R_2O_3)$ bestehend angenommen wird, kommen hier also bei der erhärtenden Verbindung schon auf $3RO\ 2SiO_2\ (B_2O_3)$. Beim Durchsuchen der chemischen

Literatur habe ich leider nichts oder Ungenügendes über das Verhalten der kieselsauren Barytverbindungen entdecken können, doch fand Benrath bei seinen Versuchen, den Baryt in Gläser zu incorporiren, dass Barytkalkgläser von nahezu der Formel $RO2SiO_2$ gepulvert salzsäurehaltigem Wasser schlecht widerstehen, indem sich nach kurzer Digestion damit starke Barytreactionen zeigten. Um so weniger darf es Wunder nehmen, wenn ein Silicat von der Formel $3BaO2SiO_2$ gegen Wasser sich nicht beständig erweist. Immerhin bleibt die colossale Erhärtungsfähigkeit des Barytsilicats an der Luft von grösstem Interesse.

Um die Leistung des Barytcements besser vergleichen zu können, lasse ich eine kleine Zusammenstellung von Versuchen über absolute Festigkeit diverser Cemente und eines Sandsteins, angestellt von verschiedenen Experimentatoren, folgen.

Nach Versuchen von Prof. Rebhann in Wien zeigte sich die absolute Festigkeit pr. 1 qctm. von 4 verschiedenen Cementsorten wie folgt:

	Alter.	In Luft erhärtet.	In Wasser.
Cement von Perlmoos	90 Tage.	22,27 Kilo.	28,48 Kilo.
„ „ Robins & Co.	do.	38,85 „	41,68 „
„ „ Francis Brothers & Pott	do.	14,84 „	16,08 „
„ „ White & Brothers	do.	16,55 „	19,41 „

Gelegentlich des Baues der dänischen Fortificationswerke vor Kopenhagen in den Jahren 1859—1867 ergaben je 880 Proben im Mittel eine absolute Festigkeit pro 1 □cm. nach 180 Tagen

in der Luft erhärtet;	im Wasser.
18,61 Kilo.	21,70 Kilo.

Bunzlauer Sandstein zeigte bei 3 Versuchen in maximo eine absolute Festigkeit von 36,92 K., Nebraer Sandstein 16,45 K. pro 1 □cm.

Als Grant den südlichen Hauptcloakencanal Londons zu legen hatte, verbrauchte er nicht weniger als 1,450000 Ctr. Cement für einen Bau von 30 Kilometern Canälen. Er stellte nicht weniger als 15000 Festigkeitsproben mit Kalkcement an. Dabei stellte sich als Mittel von 11,587 Versuchen die Festigkeit des Kalkcements nach 7 Tagen für einen quadratischen Querschnitt von 38 m. Kante = 14,44 □cm. Querschnitt auf 500 Zollpfund, was bei 1 □cm. 34,6 Zollpfund = 17,3 Kilo pr. □cm. gleichkommt.

Nun gilt der englische Cement als der beste. Man wird also hiernach am besten die Leistung des Barytcementes würdigen, der nach 4 Tagen 124,8 Zollpfund per 1 □cm. = 62,4 Kilo trug.

Mit diesem auf der einen Seite so viel versprechenden, auf der andern so wenig zufriedenstellenden Resultate musste ich vor einem Vierteljahr leider die Arbeit abbrechen. Indess bin ich hoffentlich in Kurzem in der Lage, die Untersuchung weiter führen zu können. Immerhin wäre es wünschenswerth, wenn auch Andere, die sich für den Gegenstand interessiren, sich der Arbeit widmen würden. Von besonderer Wichtigkeit dürfte eine Versuchsreihe sein, ob und inwieweit ein Kalkcement durch Incorporirung eines kleineren Procentsatzes Baryt in seinen Eigenschaften verbessert werden kann.